

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

11.01.00

JP00/55

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 1月12日

REC'D 29 FEB 2000

WIPO PCT

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第005862号

出願人

Applicant(s):

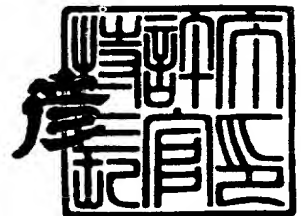
ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3005011

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11180

【提出日】 平成11年 1月12日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08J 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 田中 宏幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 長谷川 雅典

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 野口 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 東野 克彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋性エラストマー組成物および該組成物から製造される成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化ケイ素フィラーが 6 0 重量%以上を占める金属酸化物フィラーと架橋性エラストマー成分とを含む架橋性エラストマー組成物。

【請求項 2】 金属酸化物フィラーが酸化ケイ素フィラー単独である請求項 1 記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 3】 酸化ケイ素フィラーが、ケイ素以外の不純物金属の含有量が 1 0 , 0 0 0 p p m 以下のものである請求項 1 または 2 記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 4】 エラストマー成分 1 0 0 重量部に対して、前記酸化ケイ素フィラーが 1 ~ 1 5 0 重量部配合されてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 5】 エラストマー成分 1 0 0 重量部に対して有機過酸化物を 0 . 0 5 ~ 1 0 重量部、架橋助剤を 0 . 1 ~ 1 0 重量部および前記酸化ケイ素フィラーを 1 ~ 1 5 0 重量部含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエラストマー組成物。

【請求項 6】 エラストマー成分がフッ素系エラストマーまたはシリコーン系エラストマーである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエラストマー組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエラストマー組成物を架橋成形して得られる成形品。

【請求項 8】 半導体製造装置に用いる請求項 7 記載の成形品。

【請求項 9】 半導体製造装置の封止のために用いるシール材である請求項 7 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置に用いる、たとえばそれらの封止に用いるシール材

など成形品を提供し得るクリーンな架橋性エラストマー組成物、およびそれからえられる耐プラズマ性に優れかつ不純物金属含有量が低減化された成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体素子の製造には極めて高いクリーンさが要求されており、クリーンさの要請は半導体製造工程の管理に止まらず、製造装置自体はもとより、その部品にまで及んでいる。半導体製造装置用の部品は装置に組み込んでから洗浄などでクリーン化できる程度は限られおり、組み込む以前に高度にクリーン化されていることが要求される。半導体の製造において特に問題となる汚染は、パーティクルと呼ばれる微粒子、有機化合物のほか、溶出金属分であり、微細なエッチング処理などに影響を与えている。

【0003】

本発明が特に好適に適用できる半導体製造装置用のシール材などの成形品も同様であり、本出願人はシール材自体の高クリーン化を成形後のシール材に特殊な洗浄方法などを施すことにより達成している（特願平10-77781号、特願平10-161988号各明細書）。

【0004】

ところでこの種のシール材はゴムなどの架橋性エラストマー組成物を架橋成形して作製されており、機械的特性を付与するために組成物に酸化チタンやシリカなどの金属酸化物フィラーが充填されることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

金属酸化物がフィラーとして配合されたシール材などの成形品をクリーン化、特に不純物金属を除去する方法としては前記した成形後のシール材を酸などで洗浄し不純物金属を抽出する方法と、酸洗浄しクリーン化したフィラーを配合する方法が考えられる。この場合フィラーを配合した後エラストマー組成物を架橋成形しなければならない。ところが従来の酸洗浄して得られるフィラーを用いると、架橋法として一般的な過酸化物架橋ができなかった。すなわち過酸化物架橋を

行なおうとすると架橋阻害が生じて成形加工性を損うばかりか、圧縮永久歪み、引張強度、モジュラスといった成形品特性に悪影響を与えるものがある。

【 0 0 0 6 】

また、半導体の製造工程において酸素プラズマアッシングなどのドライ工程が施されることがある。そのドライプロセスにおいて、エラストマー製の成形部品からパーティクル（不純物微粒子）が発生することがあり、これも汚染源として排除しなければならない。

【 0 0 0 7 】

本発明は、不純物金属含有量が低減化されしかも放射線架橋だけでなく過酸化物架橋を行なっても架橋阻害を生じない金属酸化物フィラー含有架橋性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

さらに本発明は、該組成物を架橋成形して得られる耐プラズマ性に優れた成形品に関する。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、酸化ケイ素フィラーが 6 0 重量%以上を占める金属酸化物フィラーとエラストマー成分とを含む架橋性エラストマー組成物に関する。

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、酸化ケイ素フィラーをフッ素系やシリコン系のエラストマー成分に配合して得られる架橋性エラストマー組成物は、架橋阻害を起こさずに架橋成形でき、優れた機械的特性をもつ成形品を提供できる。この成形品を前記した特願平 1 0 - 7 7 7 8 1 号明細書記載の特殊な洗浄法、すなわち超純水により洗浄する方法、洗浄温度で液状のクリーンな有機化合物や無機水溶液により洗浄する方法、乾式エッチング洗浄する方法、抽出洗浄する方法にしたがって処理することにより極めて高度にクリーン化され、しかも耐プラズマ性に優れた半導体製造装置用の成形品が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する金属酸化物フィラーは酸化ケイ素フィラーの量が多い方が好ましく、60重量%以上、さらに75重量%以上、とくに単独で使うことが好ましい。

【0012】

酸化ケイ素フィラーとして特に成形品に優れた耐プラズマ性を与えるものとして、たとえば高純度合成石英や高純度合成シリカなどが好適である。高純度合成石英としては、たとえば(株)龍森製の1-FX(超高純度合成石英球状シリカ)、高純度合成シリカとしては(株)龍森製のSO-E1、SO-E2、SO-E3、SO-E4などがあげられる。かかる酸化ケイ素フィラーは、ケイ素以外の不純物金属含有量が10,000ppm以下のものが好ましい。

【0013】

本発明の金属酸化物の平均粒径は約0.05~10.0 μ m、好ましくは0.1~5.0 μ mである。

【0014】

酸化ケイ素フィラー以外の金属酸化物フィラーとしては、構成金属以外の不純物金属含有量が10,000ppm以下であり、好ましくはpHが5.0~11.0に調整されているものが好ましい。構成金属はチタン、コバルト、鉄、アルミニウム、クロム、亜鉛、タングステンまたはモリブデンの少なくとも1種であるのが好ましい。

【0015】

かかる酸化ケイ素以外の不純物金属含有量が低減化された他の金属酸化物フィラーは、原料金属酸化物フィラーを酸により抽出処理して金属酸化物フィラーの不純物金属含有量を低減化し、ついでアルカリで処理して残存する酸を中和することにより得ることができる。

【0016】

本発明における任意成分である他の金属酸化物には、1種の金属の酸化物のほか、2種以上の金属を含む複合金属酸化物、金属酸化物に変化し得る金属水酸化

物が含まれる。金属としては、チタン、コバルト、鉄、アルミニウム、クロム、亜鉛、タングステンまたはモリブデンの少なくとも1種を含むものが好ましい。抽出除去する不純物金属は金属酸化物を構成する金属以外の金属をいうが、特にナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、銅、ニッケルなどは半導体素子の歩留りを低下させる点から存在させないことが好ましい。

【0017】

金属酸化物の具体例としては、たとえば TiO_2 、 Co_3O_4 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 などの単一金属酸化物；またはそれらの複合金属酸化物があげられる。これらのうち、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZnO などが補強効果に優れる点から好ましく、特に TiO_2 好ましい。

【0018】

本発明における任意成分である他の金属酸化物フィラーは、構成金属以外の不純物金属の含有量が10,000ppm以下、好ましくは7,000ppm以下、さらに好ましくは5,000ppm以下、特に3,000ppm以下のものである。不純物金属の低減化は原料金属酸化物を硫酸、硝酸、フッ酸、塩酸などの酸により処理して不純物金属を抽出すればよい。

【0019】

本発明では金属酸化物フィラーが酸性の場合、架橋性エラストマー組成物に配合しても架橋阻害が生じないように、過酸化物架橋の阻害原因となる処理後の金属酸化物に存在する酸を中和する処理を行なう。中和処理はアルカリによって行なえばよいが、使用するアルカリとしては金属を含むアルカリの使用は避ける方が、汚染源を減らす点から好ましい。好ましいアルカリとしては、たとえばアンモニア水のほか、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどの塩基性アミン、アンモニアガスなどがあげられる。特に取扱い性、分離、除去の点から濃度1～28重量%のアンモニア水が好ましい。中和処理により、酸処理後に2.0～4.0であったpHが5.0～11.0にまで上がる。好ましいpHは5.0～9.0である。

【0020】

中和処理はアルカリ水中に浸漬する方法が簡便でよいが、アルカリ水を噴霧す

る方法などの方法でもよい。

【0021】

さらに中和処理後、超純水などのクリーンな薬液で洗浄し、生成した塩や残存する微粒子などを除去することが好ましい。

【0022】

中和処理、洗浄された金属酸化物フィラーは分離され乾燥されるが、乾燥も清浄なガスなどのクリーンな雰囲気下で行なうことが好ましい。清浄なガスとしては、たとえば窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの高純度不活性ガスが好ましく使用できる。乾燥は50～150℃で5～24時間予備乾燥した後、さらに200～300℃にて1～24時間加熱することにより行なうことが好ましい。

【0023】

中和処理は、前記した方法のほか、単に超純水などのクリーンな薬液にて洗浄する方法、アンモニアガスに曝す方法でもよい。この際に用いるクリーンな薬液としては、金属含有量が1.0ppm以下でありかつ粒径が0.2 μ m以上の微粒子を300個/mlを超えて含まない超純水、金属含有量が1.0ppm以下でありかつ粒径が0.5 μ m以上の微粒子を200個/mlを超えて含まない洗浄温度で液状の有機化合物または無機水溶液などが好ましい。

【0024】

本発明のクリーンな金属酸化物フィラーは架橋性のエラストマーに配合され架橋性エラストマー組成物とされる。配合量はエラストマー成分100重量部（以下、「部」という）に対して1～150部、好ましくは1～80部である。多量に配合するときは脱落するフィラー量が増え、パーティクルの原因になりやすい。

【0025】

エラストマー成分としては特に限定されないが、半導体製造装置用のシール材の製造原料として使用する場合はフッ素系エラストマーおよびシリコン系エラストマーが好ましい。

【0026】

フッ素系エラストマーとしては、たとえばつぎのものがあげられる。

【0027】

テトラフルオロエチレン40～90モル%、式(1)：



(式中、 R_f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～12でかつ酸素原子を1～3個含むパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表されるパーフルオロビニルエーテル10～60モル%、および硬化部位を与える単量体0～5モル%からなるパーフルオロ系エラストマー。

【0028】

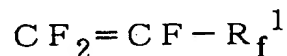
ビニリデンフルオリド30～90モル%、ヘキサフルオロプロピレン15～40モル%、テトラフルオロエチレン0～30モル%からなるビニリデンフルオリド系エラストマー。

【0029】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン40～90モル%、式(1)：



(式中、 R_f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～12でかつ酸素原子を1～3個含むパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表されるパーフルオロビニルエーテル10～60モル%、および硬化部位を与える単量体0～5モル%からなり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン85～100モル%、式(2)：



(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基))0～15モル%からなるパーフルオロ系熱可塑性エラストマー。

【0030】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリ

マー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがビニリデンフルオライド 4 5 ~ 8 5 モル%とこのビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも一種の他の単量体とからそれぞれ誘導された繰り返し単位を含む含フッ素多元セグメント化ポリマー。ここで他の単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどがあげられる。

【 0 0 3 1 】

ジヨウ素化合物の存在下にラジカル重量により得られる、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位 0 . 0 0 5 ~ 1 . 5 モル%、フッ化ビニリデン単位 4 0 ~ 9 0 モル%およびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）単位 3 ~ 3 5 モル%（場合により 2 5 モル%までのヘキサフルオロプロピレン単位および／または 4 0 モル%までのテトラフルオロエチレン単位を含んでもよい）からなる耐塞性含フッ素エラストマー（特開平 8 - 1 5 7 5 3 号公報）。

【 0 0 3 2 】

テトラフルオロエチレンとプロピレンとの共重合体（米国特許第 3 , 4 6 7 , 6 3 5 号明細書）など。

【 0 0 3 3 】

シリコン系エラストマーとしては、たとえばシリコンゴム、フルオロシリコンゴムなどが好ましい。

【 0 0 3 4 】

エラストマー組成物は所望の製品の形状に架橋成形される。架橋方法は過酸化物架橋が一般的であるが、その他公知の架橋方法、たとえばニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン加硫系（たとえば特開昭 5 8 - 1 5 2 0 4 1 号公報参照）、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスアミノフェノールによりオキサゾール環を形成させるオキサゾール加硫

系（たとえば、特開昭59-109546号公報参照）、テトラアミン化合物によりイミダゾール環を形成させるイミダゾール加硫系（たとえば、特開昭59-109546号公報参照）、ビスアミノチオフェノールによりチアゾール環を形成させるチアゾール加硫系（たとえば、特開平8-104789号公報参照）などの方法があり、また、放射線架橋、電子線架橋などの方法でもよい。

【0035】

有機過酸化物架橋する場合は、エラストマー成分100部（重量部。以下同様）に対して有機過酸化物を0.05～10部、好ましくは0.1～2.0部、架橋助剤を0.1～10部、好ましくは0.3～5.0部配合する。そのほか、加工助剤、内添離型剤などを配合してもよい。有機過酸化物架橋は常法により行なうことができ、従来のような架橋阻害は生じない。

【0036】

本発明の架橋性エラストマー組成物は半導体製造装置用の成形品、特に高度なクリーンさが要求される半導体製造装置の封止用のシール材の製造に好適に使用できる。シール材としてはＯーリング、角ーリング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、リップシールなどがあげられる。

【0037】

そのほか、各種のエラストマー製品、たとえばダイヤフラム、チューブ、ホース、各種ゴムロールなどとしても使用できる。また、コーティング用材料、ライニング用材料としても使用できる。

【0038】

なお、本発明でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置など、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものである。

【0039】

具体的には、次のような半導体製造装置が例示される。

【0040】

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

【0041】

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV/O₃洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

【0042】

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパー

【0043】

(4) 研磨装置

CMP装置

【 0 0 4 4 】

(5) 成膜装置

C V D 装置

スパッタリング装置

【 0 0 4 5 】

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

【 0 0 4 6 】

【 実施例 】

つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

実施例 1

テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体エラストマー 1 0 0 g に 1 - F X （（株）龍森製の超高純度合成石英球状シリカ。平均粒子径 0 . 3 8 μ m） 1 0 g とパーヘキサ 2 . 5 B （日本油脂工業（株）製） 0 . 5 g とトリアリルイソシアヌレート（T A I C） 2 . 0 g を混練して、本発明のエラストマー組成物を調製した。なお、次に示す方法にて 1 - F X の不純物金属含有量を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

（不純物金属含有量）

酸化ケイ素フィラー 0 . 1 g を白金ルツボに入れ温浴中で 5 0 % フッ酸 5 m l に分散溶解させた後、超純水で希釈する。この溶液を原子吸光度計（（株）日立製作所製の Z 8 0 0 0）により金属成分を原子吸光分析にて定量する。なお、検出対象金属は、N a、K および C u である。フィラー中の含有量は次式により求める。

【0049】

【数1】

$$\text{金属含有量 (重量\%)} = \frac{\text{溶液中の濃度 (重量\%)}}{\text{フィラーの重量 (g)}} \times \text{溶液重量 (g)}$$

【0050】

【表1】

表 1

不純物金属	含有量 (ppm)
Na	2
K	0.4
Ca	2
Fe	1
Ni	0.1
Cu	1
Cr	0.2
Mg	2
Al	5

【0051】

このエラストマー組成物を160℃10分間プレス架橋（一次架橋）し、ついで180℃4時間オープン架橋（二次架橋）してOリング（AS-568A-214）を作製した。

【0052】

得られたOリングについてつぎの方法で耐プラズマ性を調べたところ、 2.1×10^4 個/mlであった。

【0053】

(耐プラズマ性試験)

(株)サムコインターナショナル研究所製のプラズマドライクリーナ モデル PX-1000を用い、真空圧50mTorr、酸素流量200cc/分、電力400W、周波数13.56MHzの条件で酸素プラズマを発生させ、この酸素プラズマを試料(0-リング)に対してリアクティブイオンエッチング(RIE)条件で3時間照射する。照射後、試料を25℃で1時間超純水中で超音波をかけて遊離しているパーティクルを水中に取り出し、粒子径が0.2μm以上のパーティクルの数(個/ml)を微粒子測定器法(センサー部に流入させたパーティクルを含む超純水に光を当て、液中パーティクルカウンターによりその透過光や散乱光の量を電氣的に測定する方法)により測定する。

【0054】

比較例1

金属酸化物フィラーとして1-FXに代えて高品位酸化チタンフィラー(TM-1、富士チタン工業(株)製)10gを使用したほかは実施例1と同様にして、比較用のエラストマー組成物を調製し、実施例1と同様にして架橋し0-リングを作製した。このものの耐プラズマ性を調べたところ、 160.0×10^4 個/mlであった。

【0055】

比較例2

金属酸化物フィラーとして1-FXに代えて高品位酸化チタンフィラー(TM-1、富士チタン工業(株)製)5gと1-FX5gの混合物を使用したほかは実施例1と同様にして、比較用のエラストマー組成物を調製し、実施例1と同様にして架橋し0-リングを作製した。このものの耐プラズマ性を調べたところ、 157.0×10^4 個/mlであった。

【0056】

【発明の効果】

本発明の酸化ケイ素を主体とする金属酸化物フィラーは、エラストマー組成物に配合しても架橋阻害を生じず、かつ極めてクリーンで耐プラズマ性に優れた半

導体製造装置用の成形品材料として好適なエラストマー成形物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エラストマー組成物に配合しても架橋阻害を生じず、かつ極めてクリーンで耐プラズマ性に優れた半導体または液晶の製造装置用の成形品材料として好適なエラストマー成形物を提供する。

【解決手段】 酸化ケイ素フィラーが60重量%以上を占める金属酸化物フィラーとエラストマー成分とからなる架橋性エラストマー組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)